



TITLE:

水道水中の極低濃度遊離塩素測定法とカルキ臭に由来する臭気強度推定法の開発(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

川口, 佳彦

CITATION:

川口, 佳彦. 水道水中の極低濃度遊離塩素測定法とカルキ臭に由来する臭気強度推定法の開発. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-11-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19373>

RIGHT:

京都大学	博士（工学）	氏名	川口 佳彦
論文題目	水道水中の極低濃度遊離塩素測定法とカルキ臭に由来する臭気強度推定法の開発		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、水道水に対する顧客満足度の向上と水道水の安全性確保を両立するために不可欠な極低濃度の遊離塩素を高感度で分析する手法と、カルキ臭に由来する臭気強度を定量的に推定する手法について研究を実施した結果をまとめたものである。論文は6章で構成されている。</p> <p>第1章では、研究背景と目的および概要を示した。我が国の水道水の顧客満足度を低下させる要因となっているカルキ臭の低減が特に重要であり、カルキ臭低減に効果のある遊離塩素濃度の低減には、従来技術よりも高感度な遊離塩素濃度測定法の開発が必要であり、同様にカルキ臭の客観的で定量的な指標の必要性について示した。</p> <p>第2章では、文献考察により水道水の顧客満足度の向上と水系感染症の感染リスク管理を両立するためには、遊離塩素濃度を低濃度であっても高精度で測定する技術が必要であることを述べた。また、カルキ臭原因物質の特徴や臭気強度への寄与についてまとめ、個々の物質と臭気強度の相関性の低さについて述べるとともに、ヒトの嗅覚による臭気強度評価法（官能試験）の課題を整理することで、カルキ臭由来の臭気強度の客観的かつ定量的指標による評価の必要性を示した。これらのカルキ臭原因物質の特徴に基づいて、揮発性窒素化合物を包括的に分析する手法を開発する意義を論じた。</p> <p>第3章では、水道水に適用可能な極低濃度遊離塩素測定法として3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸（CHBA）を用い、遊離塩素との反応で生成する3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸（DCHBA）濃度をLC-MS/MSを用いて定量する手法を開発し、数 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ レベルの遊離塩素の定量を実現した（CHBAプローブ法）。CHBAプローブ法は反応時間30分でほぼ化学量論的に反応が進み、遊離塩素の検出下限値は $0.4 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$、定量下限値 $1.1 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であった。さらに、無機クロラミン類との反応性について評価した結果、遊離塩素が存在する水道水中において無視できる影響しかなく、また、試料水に前処理としてガスパージによりトリクロラミンの除去を行うことにより、より精度よく遊離塩素濃度が測定可能であることを見出した。さらにCHBAプローブ法を用いて水道水中の遊離塩素濃度測定を行い、DPD-FAS滴定法と良好な相関を得ている。以上のことから、CHBAプローブ法は数 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ レベルの遊離塩素を選択的かつ高精度で測定可能であることを示した。</p> <p>第4章では、低濃度遊離塩素を無試薬で連続測定する手法としてカーボンフェルト電極を作用電極とした遊離塩素測定用電気化学センサ（CFEセンサ）を開発し、水道水中の遊離塩素測定法として適用可能であることを示した。CFEセンサの無機クロラミンの影響とその除去手法を検討した結果、モノクロラミンやジクロラミンの影響は実際の水道水測定においては無視できる結果であったが、トリクロラミンに対してセンサは正の感度を有することを確認した。この問題を回避するために、第3章で開発したトリクロラミン除去方法を適用した結果、トリク</p>			

ロラミン存在下であっても遊離塩素濃度を精度よく測定することが可能であった。さらに、CHBAプローブ法との比較検討を行った結果、1 mM リン酸緩衝液中において定量下限値 1.0 ～ 3.3 $\mu\text{g}\cdot\text{Cl}_2/\text{L}$ 、水道水測定において検出下限値 ($S/N = 3$) 1.7 $\mu\text{g}\cdot\text{Cl}_2/\text{L}$ 、定量下限値 ($S/N = 10$) 5.7 $\mu\text{g}\cdot\text{Cl}_2/\text{L}$ であった。以上より、CFE センサを用いた水道水中の低濃度遊離塩素濃度を連続測定する技術を確立した。

第5章では、カルキ臭に由来する臭気強度を推定する手法として全揮発性窒素化合物 (TPN) 計を開発し、水道水の臭気強度との相関について評価を行った。

TPN計は、カルキ臭原因物質は還元され易く、特に含有窒素化合物が多い点に着目した装置であり、水道水中のカルキ臭原因物質を気相に移行させ、移行した物質を後段に配置した還元剤と反応させることによって不揮発性窒素化合物として回収し、この窒素濃度よりカルキ臭強度を推定するものである。TPN計を用いて、代表的なカルキ臭原因物質であるトリクロラミンの標準液を対象に、トリクロラミンと還元剤の反応で生成した回収液中のアンモニウムイオン濃度の関係性を評価した結果、良好な相関が得られた。同様にアミノ酸塩素処理試料水を対象として測定を行った結果、アミノ酸の種類によって TPN としての回収率は大きく異なったが、TPN 計は複数のアミノ酸塩素処理副生成物の揮発性窒素化合物を回収液中に捕集できる結果を得た。さらに、アミノ酸塩素処理試料水中のトリクロラミン濃度より捕集可能なアンモニウムイオン濃度を推定した値よりも TPN の方が大きかったことから、TPN 計はトリクロラミン以外の揮発性窒素化合物を捕集可能であることを確認した。このようにTPNが臭気強度と相関があることを確認したことから、処理プロセスの違う水道水に対してTPN計を適用した。その結果、従来の知見同様にトリクロラミン濃度や遊離塩素濃度では臭気強度との相関が得られなかったが、TPNとは良好な相関が得られた。また、TPN とトリクロラミン濃度の相関関係が低かったことから、トリクロラミン以外の物質がカルキ臭の臭気強度に関与していることを指摘した。以上の結果より、TPN 計による水道水のカルキ臭強度測定は官能試験と良好な相関が得られるとともに、機器分析法を用いた定量的分析手法であり、客観的カルキ臭強度の推定に有効な手法であると結論づけた。

第6章では、各章で得られた成果、および今後の課題について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、水道工学上重要な課題である、カルキ臭の制御と微生物学的安全性の確保を両立させるために必要な遊離塩素を高感度で測定する遊離塩素計、およびその精度を保証する新規遊離塩素濃度測定法の開発、カルキ臭に由来する臭気強度を客観的指標により推定する手法の開発を目標に研究を行った成果をまとめたものである。得られた主な成果は以下の通りである。

1. 水道水測定に適用可能な遊離塩素濃度測定法としてフェノール性化合物（4-クロロ-3-ヒドロキシ安息香酸，CHBA）をプローブ物質として用いた測定法（CHBAプローブ法）を開発した。水道水中に含まれる無機クロラミン類が測定に与える影響、遊離塩素に対する定量下限値の評価、水道水を対象とした従来分析法との比較を行い、本分析法が従来技術よりも選択的かつ高感度で遊離塩素濃度を測定可能であることを実証した。
2. 低濃度遊離塩素を無試薬で連続測定する手法として、カーボンフェルト電極を作用電極とした遊離塩素測定用電気化学センサ（CFEセンサ）を開発した。CHBAプローブ法を用いて、低遊離塩素濃度域でのセンサ特性の評価、検出下限値の評価を行い、従来の分析法と比較して1桁以上の高感度化を実現できることを示した。また、トリクロラミンが測定値に与える影響を評価するとともに、その除去法も確立した。さらに、実際の水道水中の遊離塩素測定法として適用可能であることを示した。
3. カルキ臭に由来する臭気強度を推定する手法として全揮発性窒素化合物（TPN）計を開発した。トリクロラミン濃度との相関、アミノ酸水溶液に対する塩素添加後の臭気強度との相関、水道水の臭気強度との相関について評価した。この結果、本手法は複数のカルキ臭原因物質の総和をTPNとして定量可能であり、TPNはトリクロラミンや遊離塩素濃度よりも臭気強度（TON）と相関が高いことを示した。

以上、本論文は、極低濃度遊離塩素の定量分析法、連続分析法の確立、さらにカルキ臭に由来する臭気強度の推定を可能にしており、水道水の安全性・快適性確保のための基盤技術を提供するものであって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 10 月 19 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。